

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-279553

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)12月10日

B 32 B 27/36
 B 29 C 49/22
 B 65 D 1/00
 // B 29 K 67:00
 B 29 L 9:00
 22:00

6762-4F
 7365-4F
 B-6727-3E

4F
 4F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル多層中空成形体およびその製造法

⑮ 特 願 昭60-120624

⑯ 出 願 昭60(1985)6月5日

⑰ 発 明 者 松 林 徹

相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑰ 発 明 者 酒 井 幸 一

相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑰ 発 明 者 鳥 屋 尾 洋

相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社プラスチック
研究所内

⑱ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル多層中空成形体
 およびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 主たる繰り返し単位がエチレンテフタレートである熱可塑性ポリエステル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(B)との少なくとも二層を有する積層体よりなる中空成形体であつて、該中空成形体胴部肉厚部分が、少くとも1軸方向に配向しており、かつ光線透過率が50%以上であるポリエステル多層中空成形体。
2. 主たる繰り返し単位がエチレンテフタレートである熱可塑性ポリエステル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(B)との少なくとも二層を積層せしめた突質的に非晶の有底円筒状予備成形体をポリエステル(B)のガラス転位温度

(T_g)以上、ポリエステル(A)の結晶化温度(T_c)以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込膨張せしめる事を特徴とするポリエステル多層中空成形体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリエステル多層中空成形体及びその製造法に関する。更に詳しくは、ポリエチレンテフタレートとポリエチレンナフタレートとを積層せしめた、ガスバリア性、耐熱変形性及び透明性の優れた、食品或いは飲料用等の容器として有利に使用し得るポリエステル多層中空成形体及びその製造法に関する。

(従来技術)

従来より熱可塑性ポリエステル、特にポリエチレンテフタレート(以下PETと略す)を2軸延伸吹込成形して得られる中空成形体は、機械的強度、透明性、耐薬品性等に優れた特性を有することから、飲料用、食品用或

いは化粧品用等の容器として広く使用されている。

しかしながら、かかるPET容器を、例えば炭酸ガスを加圧溶解せしめた炭酸飲料用容器として使用した際に保存期間が長期に及ぶと内容液中の炭酸ガスが徐々に損失し、商品価値を低める欠点を有する。

或いは、PET容器内に高温度の内容物を充填せしめる如き用途の場合は、充填時に容器が収縮するといった耐熱性に関する欠点を有する。

かかる欠点を改良する方法として、ガスバリア性の更に優れた樹脂或いは耐熱性の優れた樹脂とPETとを積層せしめた中空成形体が種々提案されているが、かかる成形体は、PETとの層間接着力が弱く剥離が生じる欠点、透明性が不良である欠点、或いはガスバリア性と耐熱性の両方の性能を改良せしめるには至らない等の欠点があり、その改良が望まれていた。

透過率が50%以上であるポリエステル多層中空成形体。

2. 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(B)との少なくとも二層を積層せしめた実質的に非晶の有底円筒状予備成形体をポリエステル(B)のガラス転位温度(T_g)以上、ポリエステル(A)の結晶化温度(T_c)以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込膨張せしめる事を特徴とするポリエステル多層中空成形体の製造法である。

本発明における熱可塑性ポリエステル(A)は、ポリエチレンテレフタレートのホモポリマーを主たる対象とするが、テレフタル酸成分の一部を例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーノアルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカ

(発明の目的)

本発明の目的は優れたガスバリア性、耐熱変形性及び透明性を有し、層間剥離等の欠点の無いポリエステル中空成形体を提供することにある。

(発明の構成)

本発明者は、かかる問題点に着目し、前記の如き欠点の無いポリエステル中空体及びその製造法に関し鋭意研究の結果、特定のポリエステルをPETに積層せしめ、特定の条件で成形せしめた成形体であれば前記欠点を改善出来る事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は

1. 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステル(A)と主たる繰り返し単位がエチレンナフタレートである熱可塑性ポリエステル(B)との少なくとも二層を有する積層体よりなる中空成形体であつて、該中空成形体胴部肉厚部分が、少くとも1軸方向に配向しており、かつ光

ルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の如き脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、ε-オキシカプロン酸等の如きオキシ酸等の他の二官能性カルボン酸の1種以上で、及び/又はエチレングリコール成分の一部を例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、ジエチレングリコール、1,1-ジクロヘキサジメタリール、1,4-ジクロヘキサジメタリール、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の他の多官能化合物の1種以上で置換して2wt%以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであつても良い。

また、本発明における熱可塑性ポリエステル

ル(B)は、ポリエチレン2,6-ナフタレート(以下PENと略す)のホモポリマーを主たる対象とするが、2,6-ナフタリンジカルボン酸成分の一部を2,7-, 1,5-, 1,6-, 1,7-その他のナフタリンジカルボン酸の異性体或いはテレフタル酸或いは前述の多官能性カルボン酸の1種以上で、及び/又はエチレングリコール成分の一部を前述の多官能性グリコールの1種以上で各々2wt%以下の範囲共重合せしめたコポリマーであつても良い。

かかるポリエステル樹脂(A)、(B)の固有粘度(IV)は、非晶質の予備成形体(以下プリフォームと略す)を成形し得る範囲、吹込成形の際の延伸性が良好である範囲、得られた中空成形体の機械的特性等より、IV 0.5 ~ 1.2が好ましくは0.6 ~ 0.8の範囲である。

本発明における熱可塑性ポリエステル(A)層と(B)層との構成は、PET層とPEN層との二層以上のいかなる組合わせであつても良いが、特にPET層を内層としPEN層を外層

とした二層、PET層を最内層及び最外層とし、PEN層を中間層とした三層が好ましい。熱可塑性ポリエステル(B)層の重量割合は耐熱性・ガスバリア性効果と吹込成形性の制約から1~90wt%、特に5~50wt%が好ましい。

本発明で非晶質の多層プリフォームを成形する方法としては、PET及びPENを各々加熱溶融せしめ、金型内に共射出成形し急冷する方法或いはパイプ状に共押出成形し急冷して得られたパイプ状模倣物を一定の長さにて切断し両端を所望の口部及び底部形状に加熱成形せしめる等の方法により得られる。

本発明の多層中空成形体は次いで、該プリフォームをポリエステル(B)の T_g 以上、ポリエステル(A)の T_c 以下の温度範囲で軸方向及び/又は周方向に延伸吹込膨張せしめて得られる。上記延伸吹込膨張せしめる成形方法としては、射出吹込成形法或いは2軸延伸吹込成形法等が例示されるが、特に2軸延伸吹込

成形法(云わゆる配向ブロー法)が好ましい。成形時の温度がポリエステル(B)の T_g (例えば110℃)よりも低いと透明性或いはガスバリア性が不良となり、ポリエステル(A)の T_c (例えば150℃)よりも高温だと肉厚の良好な中空成形体を得難い。

吹込成形の際の延伸倍率は、軸方向1~3倍、横方向1~5倍、延伸面積倍率が2~15倍、特に4~10倍の範囲が好ましい。

かくして得られる中空成形体胴部肉厚部分は少なくとも1方向に配向しており、かつ光線透過率が50%以上である。配向の割合(配向度)は、軸方向或いは周方向の屈折率と厚み方向の屈折率との差が、少なくとも0.05、更には0.10以上であることが好ましい。

また光線透過率が50%よりも小さいと、内容物が見え難い等外観上の特性が劣る他、ガスバリア性の改良効果が低下する等の欠点となる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳述する。なお主な物性値の測定条件は次の通りである。

(1) 固有粘度(IV)：

o-クロロフェノールを溶媒として35℃で測定。

(2) 密度(ρ)：

四塩化炭素とn-ヘプタンより作成した密度勾配管にて30℃にて測定。

(3) 配向度(Δn)：

アッペ屈折率計に偏光板を装填し、容器から切り取ったサンプルの厚み方向及び平面方向の屈折率を温度25℃でナトリウムのD線を用いて測定し、両者の値の差を計算により求めた。

(4) ガラス転位温度(T_g)：

290℃で溶融したのち0℃まで急冷したサンプルを示差熱分析計(セイコー電子工業株式会社DSC-20型を使用)により10℃/minの昇温速度で測定。

(5) 結晶化温度 (Tc) :

Tg の場合と同様にして、昇温速度は
64℃/minとして測定。

(6) 光線透過率

ボトル胴部を切り開いたサンプルを積分
球式光線透過率測定装置により JIS K-
6714 に準じて測定した。(但しサンプル
厚みは 0.25 ~ 0.35 mm)

(7) 熱水充填収縮率

所定温度の熱水を充填した後室温(約
20℃)迄放冷し、ボトルの内容容積を測定^し、
下式により求めた。

$$\text{収縮率} = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 (\%)$$

(但し V₀:熱水充填前のボトル内容積

V:熱水充填処理後のボトル内容積)

(8) ガス透過係数

スイス Lyssy 社製 GPM-200 型ガス透
過率測定機を用い、30℃雰囲気下で酸素ガ
ス透過率を測定。

容積 1040 ~ 1050 ml のボトルを成形した。

得られたボトルに表-1 に示す温度の熱水を
充填した後室温迄放冷し、ボトルの容積収縮率
を測定した。

結果を表-1 に示す。

実施例-1 ~ 3 及び比較例-1

IV 0.74, Tg 70℃, Tc 146℃ の PET
及び IV 0.65, Tg 113℃ の PEN チップを
各々 160℃ で 5 時間熱風乾燥したのち、PET
用射出成形機のシリンダー設定温度 260 ~
280℃、PEN 用射出成形機(中間層用)の
シリンダー設定温度 270 ~ 290℃として、
150℃での冷却水で冷却してある金型内に共射
出成形して、中間層の重量比率が表-1 の内・
外層を PET、中間層を PEN とする三層から
成るブリフオームを得た。該ブリフオームは円
筒状胴部の外径が 25 ~ 26 mm、肉厚 3.5 mm、
全長 155 mm の一端が有底化された形状のもの
であり、PET 部の密度は 1.335 g/cm³、
PEN 部の密度は 1.330 であつて実質的に非
晶の透明な成形体であつた。

該ブリフオームを表-1 に示す温度範囲で、
ボトル状金型内で軸方向に延伸し、かつ圧空に
より横方向に膨張せしめて胴部外径 82 mm、全
高 280 mm、胴部肉厚 250 μ ~ 360 μ、内

表 - 1

	PEN層(中間層)重量割合(%)	吹込成形温度(℃)	熱水充填時容積収縮率(%)				
			充填温度(℃)	70	75	80	85
実施例-1	30	130	1以下	1以下	1	2	4
2	20	130	1以下	1	2	4	7
3	10	130	1以下	2	4	7	12
比較例-1	0	130	1	5	9	15	22

1) 容積収縮率が5%を超えると変形が著しくなり、商品的価値を著しく損じる。

PETボトルの実質的耐熱温度は70℃程度迄であるが、本発明のボトルは75℃以上であり、耐熱収縮性が優れている。

実施例-4～6及び比較例-2～3

実施例-1と同様に成形したブリフォームを表-2に示す吹込成形温度にて成形し、ボトルを得た。該ボトルの透明性及びガスバリア性の評価結果を表-2に示す。

表 - 2

	吹込成形温度(℃)	ボトル胴部光線透過率(%)	O ₂ ガス透過量cc/24hr·atm
実施例-4	120	90	0.50
5	130	92	0.57
6	140	90	0.65
比較例-2	100	40	1.15
3	160	偏肉が著しく成形困難	
参考例 比較例-1のボトル		93	1.50

表-2より明らかな如くPENのTg 113℃以上、PETのTc 146℃以下の吹込成形温度にて成形する事により透明性及びガスバリア性の良好なボトルが得られる。

実施例-7及び比較例-4

実施例-1及び比較例-1と同様にしてPEN層重量比率が30wt%及び0wt%のポリエステル製ボトルを成形した。次いで該ボトル内に水1000g及びクエン酸14gを充填し、ボトル内の気相部を炭酸ガス(以下CO₂と書く)で置換したのち、ポリエチレン製袋内に秤量してある重炭酸ソーダ14gをボトル内のクエン酸水溶液と直接混合しない状態でボトル口部に挿入し、直ちに、アルミニウム製キャップで打栓した。打栓後ボトル内に挿入した重炭酸ソーダとクエン酸水溶液とが十分混り合う様ボトルを振り混ぜる事により、CO₂を発生せしめて、CO₂を加圧溶解せしめた水溶液がボトル内に充填された状態とした。該CO₂充填ボトルを所定温度に保ち、所定時間後にボトルの内容積増加量とCO₂内圧とを測定し、ボトル内液相中のCO₂濃度を求めた。測定結果を表-3に示す。

表-3より明らかな通り、CO₂内圧が3.0kg/cm²G以下となる保存日数が比較例-4の

P E T の場合 1 6 日 目 であるの に対 し、本 発 明
の 実 施 例 - 7 の 多 層 ボ ト ル は 3 2 日 目 であり 保
存 寿 命 が 約 2 倍 とな っ て い る。

また 実 施 例 - 7 の ボ ト ル 胴 部 の 配 向 度 は 軸 方
向 0.1 0、周 方 向 0.1 2 であ っ た。

表 - 3

	実 施 例 - 7		比 較 例 - 4	
	CO ₂ 内 圧 (kg/cm ² G)	容 積 (ml)	CO ₂ 内 圧 (kg/cm ² G)	容 積 (ml)
3 日 目	3.5 3	1 0 9 3	3.3 7	1 1 0 0
1 1 日 目	3.3 4	1 0 9 5	3.1 5	1 1 0 7
1 6 日 目	3.2 5	1 0 9 6	2.9 8	1 1 0 8
2 1 日 目	3.2 0	1 0 9 6	2.8 5	1 1 0 8
3 2 日 目	3.0 2	1 0 9 6	2.6 0	1 1 0 8
PEN 層 比 率	3 0		0	

注：CO₂ 内 圧 お よ び 容 積 は、4 0 ℃ に て 所 定

時 間 保 存 し た ボ ト ル を 更 に 2 0 ℃ で 1 2

時 間 保 持 し た 後 に 測 定

な お、実 施 例 - 7 の ボ ト ル は 4 0 ℃ で 2 ケ 月
間 保 存 し て も 層 間 の 剥 離 現 象 は 発 生 せ ず、層 間
接 着 力 は 良 好 であ っ た。

特 許 出 願 人 帝 人 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

